

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 5 年 6 月 1 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 5 - 1 7 7 1 7 0

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 5 - 1 7 7 1 7 0
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 宇部興産株式会社

2 0 0 6 年 4 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



【官 公 司】	特 許 願
【整理番号】	101511
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08F136/06 C08L 9/00
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内
【氏名】	和田 隆
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内
【氏名】	岡本 尚美
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内
【氏名】	山下 純
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内
【氏名】	中島 哲司
【特許出願人】	
【識別番号】	000000206
【氏名又は名称】	宇部興産株式会社
【代表者】	常見 和正
【先の出願に基づく優先権主張】	
【出願番号】	特願2005-108014
【出願日】	平成17年 4月 4日
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	012254
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	明細書 1
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	要約書 1

【請求項 1】

(A) (1) 水分の濃度が調節された、1, 3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に、有機アルミニウム化合物と可溶性コバルト化合物から得られるシス-1, 4 重合触媒を添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4 重合する工程、引き続き、(2) 得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式 A_1R_3 (但し、R は炭素数 1~6 のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である) で表される有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを1, 2 重合する工程から得られたビニル・シス-ポリブタジエン溶液、及び、

(B) シス-1, 4 結合を 80% 以上含有し、ムーニー粘度 (ML 1+4, 100℃) 20~80 を有するシス-ポリブタジエンを1, 3-ブタジエンおよび/または炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に溶解させる工程で得られたシス-ポリブタジエン溶液を混合することを特徴とするビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法。

【請求項 2】

当該 (A) (2) の1, 3-ブタジエンを1, 2 重合する工程の重合温度が -5~50℃であることを特徴とする請求項 1 に記載のビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法。

【請求項 3】

当該 (A) で得られたビニル・シス-ポリブタジエンの沸騰 n-ヘキサン不溶分の割合 (HI) が 10~60 重量%であることを特徴とする請求項 1~2 に記載のビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法。

【請求項 4】

当該 (B) のシス-ポリブタジエンが、コバルト触媒、またはニッケル触媒、またはランタノイド触媒を用いて合成されたシス-ポリブタジエンを単独または 2 種類以上ブレンドで用いる請求項 1~3 に記載のビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法。

【請求項 5】

当該 (A) (1) のシス-1, 4 重合前、または1, 2 重合前に、予め重合されたポリイソプレン、液状ポリイソプレン、融点 150℃以下の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、スチレン-イソプレンスチレン化合物、及びそれらの誘導体の中から少なくとも 1 種を1, 3-ブタジエンと炭化水素系溶剤を主成分としてなる混合物に溶解する工程を含む請求項 1~4 に記載のビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1~5 に記載のビニル・シス-ポリブタジエンを含むゴム成分 100 重量部に対し、ゴム補強剤 10~100 重量部を配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【発明の名称】 新規なビニル・シスポリブタジエンゴムの製造方法およびビニル・シスポリブタジエンゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、押出し加工性、引張応力、耐屈曲亀裂成長性に優れ、自動車タイヤ部材、特にサイドウォール用として好適なビニル・シスポリブタジエンゴムの製造法並びに当該ゴムを使用したゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリブタジエンは、いわゆるマイクロ構造として、1,4一位での重合で生成した結合部分（1,4-構造）と1,2一位での重合で生成した結合部分（1,2-構造）とが分子鎖中に共存する。1,4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

【0003】

従来、ビニル・シスポリブタジエンゴム組成物の製造方法は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒で行われてきた。これらの溶媒を用いると重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーが必要であった。

【0004】

上記の製造方法としては、前記の不活性有機溶媒中で水、可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_nX_{3-n} （但しRは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1.5～2の数字）で表せる有機アルミニウムクロライドから得られた触媒を用いて1,3-ブタジエンをシス1,4重合してBRを製造して、次いでこの重合系に1,3-ブタジエン及び／または前記溶媒を添加するか或いは添加しないで可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_3 （但しRは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である）で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる触媒を存在させて1,3-ブタジエンをシンジオタクチック1,2重合（以下、1,2重合と略す）する方法（例えば、特公昭49-17666号公報（特許文献1）、特公昭49-17667号公報（特許文献2）参照）は公知である。

【0005】

また、例えば、特公昭62-171号公報（特許文献3）、特公昭63-36324号公報（特許文献4）、特公平2-37927号公報（特許文献5）、特公平2-38081号公報（特許文献6）、特公平3-63566号公報（特許文献7）には、二硫化炭素の存在下又は不在下に1,3-ブタジエンをシス1,4重合して製造したり、製造した後に1,3-ブタジエンと二硫化炭素を分離・回収して二硫化炭素を実質的に含有しない1,3-ブタジエンや前記の不活性有機溶媒を循環させる方法などが記載されている。更に特公平4-48815号公報（特許文献8）には配合物のダイスウェル比が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な引張応力と耐屈曲亀裂成長性に優れたゴム組成物が記載されている。

【0006】

また、特開2000-44633号公報（特許文献9）には、n-ブタン、シス2-ブテン、トランス-2-ブテン、及びブテン-1などのC4留分を主成分とする不活性有機溶媒中で製造する方法が記載されている。この方法でのゴム組成物が含有する1,2-ポリブタジエンは短繊維結晶であり、短繊維結晶の長軸長さの分布が繊維長さの98%以上が0.6μm未満であり、70%以上が0.2μm未満であることが記載され、得られたゴム組成物はシス1,4ポリブタジエンゴム（以下、BRと略す）の成形性や引張応力、引張強さ、耐屈曲亀裂成長性などを改良されることが記載されている。

【0007】

しかしながら、成形性の更なる向上を始め、用途によっては種々の特性の改良が望まれて

いると六に、上記のビニル・シスポリブタジエンゴムは通常のポリシスヘキサジエンに比べ、発熱性、反撥弾性に劣るという点もあった。

【0008】

【特許文献1】特公昭49-17666号公報

【特許文献2】特公昭49-17667号公報

【特許文献3】特公昭62-171号公報

【特許文献4】特公昭63-36324号公報

【特許文献5】特公平2-37927号公報

【特許文献6】特公平2-38081号公報

【特許文献7】特公平3-63566号公報

【特許文献8】特公平4-48815号公報

【特許文献9】特開2000-44633号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、従来のビニル・シスポリブタジエンの優れた特性である押出し加工性、引張応力をさらに向上させ、かつ発熱性、反撥弾性を改良した、自動車のタイヤ用材料として優れた性質を示すビニル・シスポリブタジエンゴムの製造方法およびそれを用いたゴム組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、(A) (1)水分の濃度が調節された、1, 3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に、有機アルミニウム化合物と可溶性コバルト化合物から得られるシス-1, 4重合触媒を添加して1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合する工程、引き続き、(2)得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_3 (但し、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる触媒を存在させて、1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程から得られたビニル・シスポリブタジエン溶液、及び、(B)シス-1, 4結合を80%以上含有し、ムーニー粘度(M_L1+4, 100℃)20~80を有するシスポリブタジエンを1, 3-ブタジエンおよび/または炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に溶解させる工程で得られたシスポリブタジエン溶液を混合することを特徴とするビニル・シスポリブタジエンゴムの製造方法に関する。

【0011】

また、本発明は、当該(A) (2)の1, 3-ブタジエンを1, 2重合する工程の重合温度が-5~50℃であることを特徴とする上記のビニル・シスポリブタジエンゴムの製造方法に関する。

【0012】

また、本発明は、当該(A)で得られたビニル・シスポリブタジエンの沸騰n-ヘキサン不溶分の割合(HI)が10~60重量%であることを特徴とする上記のビニル・シスポリブタジエンゴムの製造方法に関する。

【0013】

また、本発明は、当該(B)のシスポリブタジエンが、コバルト触媒、またはニッケル触媒、またはランタノイド触媒を用いて合成されたシスポリブタジエンを単独または2種類以上ブレンドで用いる上記のビニル・シスポリブタジエンゴムの製造方法に関する。

【0014】

また、本発明は、当該(A) (1)のシス-1, 4重合前、または1, 2重合前に、ポリイソブレン、液状ポリイソブレン、融点150℃以下の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、スチレン-イソブレン-スチレン化合物、及びそれらの誘導体の中から少な

、こゝに1種を1，3-ブタジエンと炭化水素系溶剤を主成分としてなる混合物に、有機アルミニウム化合物と可溶性コバルト化合物から得られるシス-1，4重合触媒を添加して1，3-ブタジエンをシス-1，4重合する工程、引き続き、(2)得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_3 (但し、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる触媒を存在させて、1，3-ブタジエンを1，2重合する工程から得られたビニル・シス-ポリブタジエン溶液、及び、

【0015】

また、本発明は、上記の方法で製造されたビニル・シス-ポリブタジエンを含むゴム成分100重量部に対し、ゴム補強剤10～100重量部を配合してなることを特徴とするゴム組成物に関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、従来のビニル・シス-ポリブタジエンゴムと比べ、加工性が良好で発熱性、反撥弾性に優れるビニル・シス-ポリブタジエンゴムを製造することができる。得られたビニル・シス-ポリブタジエンゴムをタイヤ用途に用いた場合、製造工程においてその優れた加工性により作業性が向上し、完成したタイヤの低燃費化が可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明のビニル・シス-ポリブタジエンゴムは、(A)(1)水分の濃度が調節された、1，3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に、有機アルミニウム化合物と可溶性コバルト化合物から得られるシス-1，4重合触媒を添加して1，3-ブタジエンをシス-1，4重合する工程、引き続き、(2)得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_3 (但し、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表される有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる触媒を存在させて、1，3-ブタジエンを1，2重合する工程から得られたビニル・シス-ポリブタジエン溶液、及び、

(B)シス-1，4結合を80%以上含有し、ムーニー粘度(ML1+4，100℃)20～80を有するシス-ポリブタジエンを1，3-ブタジエンおよび／または炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に溶解させる工程で得られたシス-ポリブタジエン溶液を混合することにより製造される。

【0018】

(A)ビニル・シス-ポリブタジエンの製造

炭化水素系溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。1，3-ブタジエンモノマーそのものを重合溶媒として用いてもよい。

【0019】

中でも、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンとの混合物などが好適に用いられる。

【0020】

次に1，3-ブタジエンと前記溶媒とを混合して得られた混合媒体中の水分の濃度を調節する。水分は前記媒体中の有機アルミニウムクロライド1モル当たり、好ましくは0.1～1.0モル、特に好ましくは0.2～1.0モルの範囲である。この範囲以外では触媒活性が低下したり、シス1，4構造含有率が低下したり、分子量が異常に低下又は高くなったり、重合時のゲルの発生を抑制することができず、このため重合槽などへのゲルの付着が起り、更に連続重合時間を延ばすことができないので好ましくない。水分の濃度を調節する方法は公知の方法が適用できる。多孔質濾過材を通して添加・分散させる方法(特開平4-85304号公報)も有効である。

【0021】

水分の濃度を調節して得られた溶液には有機アルミニウム化合物を添加する。有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキ

ルアルミニウムセヘテノロマイド、アルアルミニウムシノロマイドとする。

【0022】

具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0023】

さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。これらの有機アルミニウム化合物は、二種類以上併用することができる。

有機アルミニウム化合物の使用量の具体例としては、1, 3-ブタジエンの全量1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモルが好ましい。

【0024】

次いで、有機アルミニウム化合物を添加した混合媒体に可溶性コバルト化合物を添加してシス1, 4重合する。可溶性コバルト化合物としては、炭化水素系溶媒を主成分とする不活性媒体又は液体1, 3-ブタジエンに可溶なものであるか又は、均一に分散できる、例えばコバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどコバルトのβ-ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトのβ-ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。可溶性コバルト化合物の使用量は1, 3-ブタジエンの1モル当たり0.001ミリモル以上、特に0.005ミリモル以上であることが好ましい。また可溶性コバルト化合物に対する有機アルミニウムクロライドのモル比(A1/Co)は10以上であり、特に50以上であることが好ましい。また、可溶性コバルト化合物以外にもニッケルの有機カルボン酸塩、ニッケルの有機錯塩、有機リチウム化合物、ネオジウムの有機カルボン酸塩、ネオジウムの有機錯塩を使用することも可能である。

【0025】

シス1, 4重合する温度は0℃を超える温度~100℃、好ましくは10~100℃、更に好ましくは20~100℃までの温度範囲で1, 3-ブタジエンをシス1, 4重合する。重合時間(平均滞留時間)は10分~2時間の範囲が好ましい。シス1, 4重合後のポリマー濃度は5~26重量%となるようにシス1, 4重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて溶液を攪拌混合して行う。重合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号に記載された装置を用いることができる。

【0026】

本発明のシス1, 4重合時に公知の分子量調節剤、例えばシクロオクタジエン、アレン、メチルアレン(1, 2-ブタジエン)などの非共役ジエン類、又はエチレン、プロピレン、ブテン-1などのα-オレフィン類を使用することができる。又重合時のゲルの生成を更に抑制するために公知のゲル化防止剤を使用することができる。シス1, 4-構造含有率が一般に90%以上、特に95%以上であることが好ましい。

【0027】

ムーニー粘度(ML₁₊₄, 100℃, 以下、MLと略す)10~130、特に15~80が好ましい。実質的にゲル分を含有しない。

【0028】

前記の如くして得られたシス1, 4重合物に1, 3-ブタジエンを添加しても添加しなく

てもよい。そして、一般式 A_1R_3 で表せる有機アルミニウム化合物と一酸化炭素、必要なら前記の可溶性コバルト化合物を添加して1, 3-ブタジエンを1, 2重合してビニル・シスポリブタジエンゴム(VCR)を製造する。一般式 A_1R_3 で表せる有機アルミニウム化合物としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ n -ヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウム化合物は1, 3-ブタジエン1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル以上である。二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。二硫化炭素の濃度は20ミリモル/L以下、特に好ましくは0.01~10ミリモル/Lである。二硫化炭素の代替として公知のイソチオシアン酸フェニルやキサントゲン酸化合物を使用してもよい。

【0029】

1, 2重合する温度は-5~100℃が好ましく、特に-5~50℃が好ましい。1, 2重合する際の重合系には前記のシス重合液100重量部当たり1~50重量部、好ましくは1~20重量部の1, 3-ブタジエンを添加することで1, 2重合時の1, 2-ポリブタジエンの収量を増大させることができる。重合時間(平均滞留時間)は10分~2時間の範囲が好ましい。1, 2重合後のポリマー濃度は9~29重量%となるように1, 2重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて重合溶液を攪拌混合して行う。1, 2重合に用いる重合槽としては1, 2重合中に更に高粘度となり、ポリマーが付着しやすいので高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

【0030】

得られたビニル・シスポリブタジエンの沸騰 n -ヘキサン不溶分の割合(HI)が10~60重量%、特に30~40であることが好ましく、特に30~50重量%が好ましい。

【0031】

重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤の代表としてはフェニール系の2, 6-ジ- t -ブチル- p -クレゾール(BHT)、リン系のトリニルフェニルフォスファイト(TNP)、硫黄系の4, 6-ビス(オクチルチオメチル)- o -クレゾール、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート(TPL)などが挙げられる。単独でも2種以上組み合わせて用いてもよく、老化防止剤の添加はVCR100重量部に対して0.001~5重量部である。次に重合停止剤を重合系に加えて停止する。例えば重合反応終了後、重合停止槽に供給し、この重合溶液にメタノール、エタノールなどのアルコール、水などの極性溶媒を大量に投入する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合溶液に導入する方法などの、それ自体公知の方法である。次いで通常の方法に従い生成したビニル・シスポリブタジエン(以下、VCRと略)を分離、洗浄、乾燥する。

【0032】

このようにして得られたビニル・シスポリブタジエンの沸騰 n -ヘキサン不溶分の割合(HI)が10~60重量%であることが好ましく、特に30~50重量%が好ましい。沸騰 n -ヘキサン可溶分はミクロ構造が90%以上のシス1, 4-ポリブタジエンである。

【0033】

本発明のビニル・シスポリブタジエンゴムの製造においては、当該(A)(1)のシス-1, 4重合前、または1, 2重合前に、ポリイソブレン、液状ポリイソブレン、融点150℃以下の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、スチレン-イソブレン-スチレン化合物、及びそれらの誘導体の中から少なくとも1種を1, 3-ブタジエンと炭化水素系溶剤を主成分としてなる混合物に溶解する工程を含んでもよい。ビニル・シスポリブタジエンゴム製造後、たとえば配合時に添加しても本願発明の効果は得られない。この不飽和高分子物質の製造系内への添加は、前記シス-1, 4重合を行う際から、前記1, 2重合を行う際までの間の任意の時点で重合反応混合物中に添加することが好ましく1

、 2 量口で 11 ノ こと が よ ソ け よ し い。

【0034】

上記不飽和高分子物質としては、ポリイソブレン、融点 170°C 未満の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

【0035】

ポリイソブレンとしては、通常の合成ポリイソブレン（シス構造90%以上のシスー1，4ーポリイソブレン等）、液状ポリイソブレン、トランスーポリイソブレン、その他変性ポリイソブレン等が挙げられる。

【0036】

融点 170°C 未満の結晶性ポリブタジエンは、好ましくは融点 $0\sim150^{\circ}\text{C}$ の結晶性ポリブタジエンであり、たとえば、低融点1，2ーポリブタジエン、トランスーポリブタジエン等が挙げられる。

【0037】

液状ポリブタジエンとしては、固有粘度 $[\eta]=1$ 以下の極低分子のポリブタジエン等があげられる。

【0038】

また、これらの誘導体としては、たとえば、イソブレン・イソブチレン共重合体、イソブレン・スチレン共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、液状エポキシ化ポリブタジエン、液状カルボキシル変性ポリブタジエン等及びこれら誘導体の水添物等が挙げられる。

【0039】

上記各不飽和高分子物質の中でも、イソブレン、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、融点 $70\sim110^{\circ}\text{C}$ の1，2ーポリブタジエンが好ましく用いられる。また、上記各不飽和高分子物質は、単独で用いることも、2種以上を混合して用いることもできる。

【0040】

上記のよう不飽和高分子物質を添加すると、前記のとおり、得られるビニル・シスーポリブタジエンゴムにおいて、不飽和高分子物質の相溶効果により、融点が 170°C 以上の1，2ーポリブタジエンの、マトリックス成分のシスーポリブタジエンゴム中への分散性が著しく向上され、その結果得られるビニル・シスーポリブタジエンゴムの特性が優れたものとなる。

【0041】

不飽和高分子物質の添加量は、取得されるビニル・シスーポリブタジエンゴムに対して0.01～50質量%の範囲であることが好ましく、0.01～30質量%の範囲であることが更に好ましい。また、いずれの時点での添加でも、添加後10分～3時間攪拌することが好ましく、更に好ましくは10分～30分間攪拌することである。

【0042】

このようにして得られたVCRを分離取得した残部の未反応の1，3ーブタジエン、不活性媒体及び二硫化炭素を含有する混合物から蒸留により1，3ーブタジエン、不活性媒体として分離して、一方、二硫化炭素を吸着分離処理、あるいは二硫化炭素付加物の分離処理によって二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない1，3ーブタジエンと不活性媒体とを回収する。また、前記の混合物から蒸留によって3成分を回収して、この蒸留から前記の吸着分離あるいは二硫化炭素付着物分離処理によって二硫化炭素を分離除去することによっても、二硫化炭素を実質的に含有しない1，3ーブタジエンと不活性媒体とを回収することもできる。前記のようにして回収された二硫化炭素と不活性媒体とは新たに補充した1，3ーブタジエンを混合して使用される。

【0043】

本発明による方法で連続運転すると、触媒成分の操作性に優れ、高い触媒効率で工業的に有利にVCRを連続的に長時間製造することができる。特に、重合槽内の内壁や攪拌翼、

ての他塊状が板状な部分に付着することもない、同じ軟化率（工業的に有用に連続製造）できる。

【0044】

(B) シスーポリブタジエンの製造

シスー1, 4結合を80%以上含有し、ムーニー粘度（ML 1+4, 100℃）20～80を有するシスーポリブタジエンを1, 3-ブタジエンおよび／または炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に溶解させる工程で得られたシスーポリブタジエン溶液を製造する。当該（B）のシスーポリブタジエンは、コバルト触媒、またはニッケル触媒、またはランタノイド触媒を用いて合成されたシスーポリブタジエンを単独または2種類以上ブレンドで製造することが好ましい。

【0045】

水分の濃度が調節された、1, 3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物中の、上記のシスーポリブタジエンの濃度は、1～30wt%が好ましい。

【0046】

（A）ビニル・シスーポリブタジエンと（B）シスーポリブタジエンとを溶液混合して得られるビニル・シスーポリブタジエンゴムにおける（A）と（B）の割合は（A）／（B）＝10～50重量％／90～50重量％であることが好ましい。

【0047】

本発明により得られるビニル・シスーポリブタジエンゴムはタイヤ用として有用であり、サイドウォール、または、トレッド、スティフナー、ビードフィラー、インナーライナー、カーカスなどに、その他、ホース、ベルトその他の各種工業用品等の剛性、機械的特性及び破壊特性が要求されるゴム用途に使用される。また、プラスチックの改質剤として使用することもできる。

【0048】

本発明により得られるビニル・シスーポリブタジエンゴムに前記の配合剤を加えて混練した組成物は、従来の方法で得られたものに比較してダイスウェル比（押出し時の配合物の断面積とダイオリフィス断面積の比）が指数換算で95以下に低下（値が低下すると優れる）し、押出加工性に優れている。

【0049】

また、本発明により得られるビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物（配合物）を加硫すると引張応力が向上する。特に100%引張応力の向上が著しく、前記従来の方法で得られたビニル・シスーポリブタジエンゴムに比較して指数換算で10～20増加（値が増加すると優れる）し、補強効果が大幅に改善される。また高剛性であるため、カーボンやシリカ等の補強材使用量の低減が容易になり、タイヤの軽量化による低燃費化が可能となる。

【0050】

さらに、本発明により得られたビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物（配合物）を加硫すると従来のビニル・シスーポリブタジエンゴムに比較して高反撥弾性、低発熱性を示す。反撥弾性は指数換算で2～5増加（値が増加すると優れる）し、発熱性も低下するので、エネルギーロスが小さく、タイヤの低燃費化が可能である。従って本発明のビニル・シスーポリブタジエンゴムをサイドウォール及びトレッドの素材として使用したタイヤは上記特性により優れた走行安定性・耐久性・高速耐久性を示し、且つ低燃費化を可能とする。また、ランフラットタイヤ等で要求される耐熱物性としては酸素等のガス透過性が、同様に従来の方法で得られたビニル・シスーポリブタジエンゴムに比較して低下するので、酸化劣化に伴う発熱を抑制する効果も示す。

【0051】

本発明により得られるビニル・シスーポリブタジエンゴムと天然ゴム、合成ゴム若しくはこれらの任意の割合のブレンドゴムからなる群から選ばれたゴム100重量部に対して、ゴム補強剤を10～100重量部を配合することにより、ゴム組成物を製造できる。

【0052】

上記のゴム組成物の製造においては、前記各成分を通常行われているバンバリーミキサ

一、ノノヘドミル、オーノノロー、一ノノ、一物此様ヲ成なして用いて此様ヲする
とでも得られる。

【0053】

上記のゴム組成物の製造におけるゴム補強剤としては、各種のカーボンブラックやホワイトカーボン、活性炭炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強剤や、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ハイスチレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂及び石油樹脂等の有機補強剤などがある。

特に好ましくは、粒子径が90nm以下、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が70ml/100g以上のカーボンブラックで、例えば、FEF、FF、GPF、SAF、ISAF、SRF、HAF等が挙げられる。

【0054】

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0055】

加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

【0056】

加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などが用いられる。

【0057】

老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。

【0058】

充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサーチュ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

【0059】

プロセスオイルは、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

【0060】

以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。実施例及び比較例において、得られたビニル・シスポリブタジエンゴムの素ゴムの物性、及び得られたゴム組成物の配合物の物性と加硫物の物性は以下のようにして測定した。

【0061】

(1) 沸騰n-ヘキサン不溶分(H.I.)；2gのビニル・シスポリブタジエンゴムを200mlのn-ヘキサンにて4時間ソックスレー抽出器によって沸騰抽出した抽出残部を重量部で示した。

【0062】

(2) ムーニー粘度；ビニル・シスポリブタジエンゴム、及びビニル・シスポリブタジエンゴムの配合物をJIS K6300に準じて100℃にて測定した値である。

【0063】

(3) シスポリブタジエンゴムのトルエン溶液粘度；シスポリブタジエンの25℃における5重量%トルエン溶液の粘度を測定してセンチポイズ(cp)で示した。

(4) ダイ・スウェル；加工性測定装置（モンサント社、MPT）を用いて配合物の押出加工性の目安として100℃、100secのせん断速度で押出時の配合物の断面積とダイオリフィス断面積（但し、L/D=1.5mm/1.5mm）の比を測定して求めた。また比較例を100とし、指数を算出した。数値が小さい程押出し加工性が良好なことを示す。

(5) 引張弾性率；JIS K6251に従い、引張弾性率M100を測定した。また比

試験で100とし、相対を算出した。数値が大きい程反撥弾性が良好なことを示す。

(6) 反撥弾性; J I S K 6 2 5 5 に規定されている測定法に従い測定した。また比較例を100とし、指数を算出した。数値が大きい程反撥弾性が良好なことを示す。

(7) 発熱量・永久歪; J I S K 6 2 6 5 に規定されている測定方法に準じて測定した。また比較例を100とし、指数を算出した。発熱量、永久歪いずれも数値が小さい程良好な物性であることを示す。

【0064】

(実施例1)

(A) ビニル・シスポリブタジエンの製造

窒素ガスで置換した内容1.5Lの攪拌機つきステンレス製反応槽中に重合溶液1.0L(ブタジエン; 31.5wt%、2-ブテン類; 28.8wt%、シクロヘキサン; 39.7wt%)を入れ、水1.7mmol、ジエチルアルミニウムクロライド2.9mmol、二硫化炭素0.3mmol、シクロオクタジエン13.0mmol、コバルトオクトエート0.005mmolを加え、40℃で20分間攪拌し、1.4シス重合を行った。その後、ブタジエン150ml、水1.1mmol、トリエチルアルミニウムクロライド3.5mmol、コバルトオクトエート0.04mmolを加え、40℃で20分間攪拌し、1.2シンジオ重合を行った。これに老化防止剤エタノール溶液を加えた。その後、未反応のブタジエン及び2-ブテン類を蒸発除去し、収量66gで、HI; 40.5%のビニル・シスポリブタジエンを得た。このうち58gのビニル・シスポリブタジエンをシクロヘキサンに溶解させ、ビニル・シスポリブタジエンスラリーを作製した。

【0065】

(B) シスポリブタジエン溶液の製造

窒素ガスで置換した内容3.0Lの攪拌機つきステンレス製反応槽中に、シクロヘキサ2.0Lを入れ、そこに136gのML粘度29の宇部興産(株)製シスーシスポリブタジエン(商品名“UBE POL-BR130B”)を溶解させ、シスーポリブタジエンシクロヘキサン溶液を作製した。

【0066】

(A)+(B) 混合物ビニル・シスーポリブタジエンゴムの製造

窒素ガスで置換した内容5.0Lの攪拌機つきステンレス製反応槽中に前述で述べたシスポリブタジエン136gが溶解したシスーポリブタジエンシクロヘキサン溶液を入れ、そこに前述で述べたビニル・シスポリブタジエン58gを含むビニル・シスポリブタジエンシクロヘキサンスラリーを攪拌しながら添加した。スラリー添加後1時間攪拌した後、105℃で60分間真空乾燥して、(A)+(B)混合物ビニル・シスーポリブタジエンゴム194gを得た。この重合体混合物は、ML=60、HI=12.1%であった。

【0067】

(実施例2)

(B)におけるシスポリブタジエンとして、BR150L(宇部興産(株)製)を用いた以外は実施例1と同じ方法でビニル・シスポリブタジエンを得た。この重合体混合物は、ML=68、HI=11.9%であった。

【0068】

(実施例3)

(B)におけるシスポリブタジエンとして、BR01(JSR社製)を用いた以外は実施例1と同じ方法でビニル・シスポリブタジエンを得た。この重合体混合物は、ML=69、HI=12.0%であった。

【0069】

(実施例4)

(A)におけるビニル・シスポリブタジエンの製造において、1.4シス重合前の重合溶液1.0Lに再沈精製したポリイソブレン(JSR社製IR2200)10g溶解した以外は実施例1と同じ方法でビニル・シスポリブタジエンを得た。

この混合物は、ML-02、PI-12、1%であった。

【0070】

(比較例1)

窒素ガスで置換した内容5Lの攪拌機つきステンレス製反応槽中に、重合溶液3.5L(ブタジエン; 31.5wt%、2-ブテン類; 28.8wt%、シクロヘキサン; 39.7wt%)を入れ、水5.3mmol、ジエチルアルミニウムクロライド10.5mmol、二硫化炭素1.8mmol、シクロオクタジエン40.0mmol、コバルトオクトエート0.04mmolを加え、40℃で20分間攪拌し、1,4シス重合を行った。その後、ブタジエン560ml、水4.5mmol、トリエチルアルミニウムクロライド13.4mmol、コバルトオクトエート0.04mmolを加え、60℃で20分間攪拌し、1,2シンジオ重合を行った。これに老化防止剤エタノール溶液を加えて重合を停止した。その後、未反応のブタジエン及び2-ブテン類を蒸発除去し、105℃で60分間真空乾燥して、1,4シス-1,2ビニル重合体350g得た。このVCRは、ML; 58、HI; 11.8%であった。

【0071】

前記の実施例と比較例にあるビニル・シスポリブタジエンゴムを表1の配合表に従ってブラストミルでカーボンブラック、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤を加えて混練する一次配合を実施し、次いでロールにて加硫促進剤、硫黄を添加する二次配合を実施し、配合ゴムを作製した。この配合ゴムを用い、ダイ・スウェルを測定した。更にこの配合ゴムを目的物性に応じて成型し、150℃にてプレス加硫し加硫物を得た後、物性測定を行った。それぞれの物性測定結果について、比較例を100とした指数で表し、表2に示した。

【0072】

配合量(重量部)	
ビニル・シスホリフタジエン	100
HAFカーボンブラック	50
プロセスオイル	10
亜鉛華1号	5
ステアリン酸	2
老化防止剤(注1)	1
加硫促進剤(注2)	1
硫黄	1.5

(注1) アンテージAS (アミンとケトンの化合物)

(注2) ノクセラーCZ (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド)

【0073】

【表2】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
成分(A)					
シスホリフタジエンのムーニー粘度	34	34	34	—	—
シスホリフタジエンのトルエン溶液粘度	88	88	88	—	—
ポリイブレン(IR)のムーニー粘度	—	—	—	90	—
HI(%)	40.5	40.5	40.5	36.2	—
成分(B)					
ムーニー粘度	29	43	44	29	—
トルエン溶液粘度	30	105	150	30	—
全ポリマー(A+B)					
ムーニー粘度	60	68	69	62	58
IR(%)	—	—	—	5.0	—
HK(%)	12.1	11.9	12.0	12.1	11.8
配合物物性					
ダイ・スウェル	95	92	94	93	100
加硫物物性					
引張弾性率 M100	112	122	118	115	100
反発弾性	101	103	102	102	100
発熱試験					
発熱量/JT	99	96	98	97	100
永久歪	97	94	97	96	100

【要約】

【課題】 押出し加工性、引張応力をさらに向上させ、かつ発熱性、反撥弾性を改良したビニル・シスポリブタジエンゴムの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 (A) (1) 水分の濃度が調節された、1, 3-ブタジエンと炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に触媒を添加してシス-1, 4重合する工程、引き続き、(2) 得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物と有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られる触媒を存在させて、1, 2重合する工程から得られたビニル・シス-ポリブタジエン溶液、及び、(B) シス-1, 4結合を80%以上含有し、ムーニー粘度20～80を有するシス-ポリブタジエンを1, 3-ブタジエンおよび/または炭化水素系有機溶剤を主成分としてなる混合物に溶解させる工程で得られた溶液を混合することを特徴とするビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法。

【選択図】 なし

0 0 0 0 0 0 2 0 6

20010104

住所変更

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/023377

International filing date: 20 December 2005 (20.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-177170
Filing date: 17 June 2005 (17.06.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 27 April 2006 (27.04.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse